

第2923596号

(45) 発行日 平成11年(1999) 7月26日

(24)登録日 平成11年(1999)5月7日

(51) Int.Cl.⁶
C 2 3 C 22/05
C 0 7 D 235/10
C 2 3 F 11/00
H 0 5 K 3/28

識別記号

F I
C 2 3 C 22/05
C 0 7 D 235/10
C 2 3 F 11/00
H 0 5 K 3/28

C
C

請求項の数1(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平5-217948
(22)出願日 平成5年(1993)8月11日
(65)公開番号 特開平7-54169
(43)公開日 平成7年(1995)2月28日
審査請求日 平成8年(1996)4月4日

前置審查

(73)特許権者 000114488
メック株式会社
兵庫県尼崎市東初島町1番地

(72)発明者 牧 善朗
兵庫県尼崎市東初島町1番地 メック株式会社内

(72)発明者 中川 登志子
兵庫県尼崎市東初島町1番地 メック株式会社内

(72)発明者 古川 良昭
兵庫県尼崎市東初島町1番地 メック株式会社内

(74)代理人 弁理士 萩野 平 (外3名)

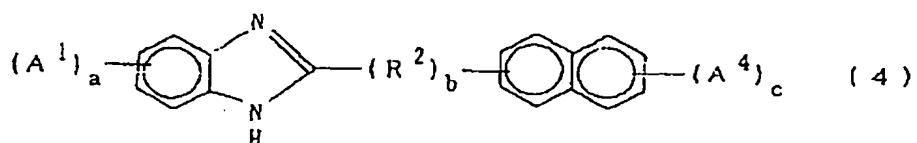
審査官 城所 宏

最終頁に統ぐ

(54) 【発明の名称】 イミダゾール系化合物を用いた銅および銅合金の表面処理剤

(57) 【特許請求の範囲】

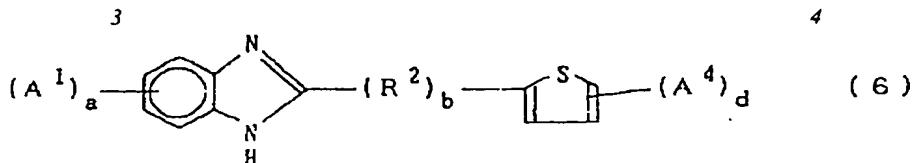
【請求項1】一般式(4)：



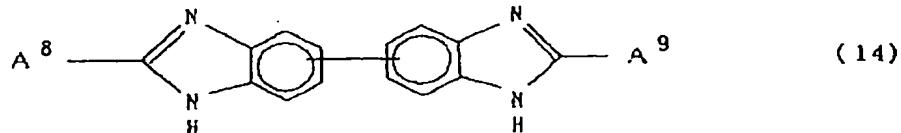
(式中、 A^1 はアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、フェニルカルボニル基またはハロゲン原子、 A^4 はアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、フェニルカルボニル基またはハロゲン原子、 R^2 はアルキレン

基、アルケニレンル基、アルキニレン基またはアリレン
10 基 (Arylene)、 a は 0~4 の整数、 b は 0 または
1~ c は 0~7 の整数) 一般式 (6) :

[14.6]



(式中、dは1～3の整数、A¹、A⁴、R²、aおよび
bはそれぞれ前記と同じ) もしくは、一般式(1) * 【化14】



(式中、A⁸およびA⁹はそれぞれアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基またはフェニルカルボニル基) で示される化合物またはそれらの塩の少なくとも1種を含有することを特徴とする銅および銅合金の表面処理剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は特定のイミダゾール系化合物を有効成分として含有する銅および銅合金の表面処理剤に関する。本発明の表面処理剤は、特にプリント配線板の防錆剤として有用である。

【0002】

【従来の技術】プリント配線板の銅または銅合金からなる回路を防錆し、はんだ付け性を保持する方法としては、回路を他金属で覆う方法と有機皮膜で覆う方法とがあり、コスト、表面の平滑性等の点から使い分けられている。

【0003】後者の方法に用いられる有機皮膜を形成する材料には、プリント配線板全体をコーティングするロジン系プレフラックスと、選択的に銅回路部に化学反応で皮膜を形成するアルキルイミダゾール系プレフラックスとがある。

【0004】ロジン系プレフラックスは、天然ロジン、ロジンエステル、ロジン変性マレイン酸樹脂等を有機溶剤に溶解させたものをプリント配線板全体に塗布、噴霧または浸漬によって処理したのち、乾燥して皮膜を形成する方法で使われる。しかしながら、この方法には、有機溶剤が揮散するため作業環境および安全性に問題がある。このため、ドラフト等の排気手段を備える特別の装置を必要とする。

【0005】そこで、作業環境や安全性の面で優れている水溶性のアルキルイミダゾール系プレフラックスを使用したいという要望が高まっている。しかしながら、アルキルイミダゾール系プレフラックスの皮膜には、高温にさらされると変質し、はんだ付けの際に使用

されるポストフラックスの作用を阻害し、はんだ付け性を低下させるという欠点がある。

【0006】近年、プリント配線板上に電子部品を接合する方法は表面実装法へと移行しており、回路は部品の仮止めやクリームはんだのリフロー等で高温にさらされる機会が多くなってきている。そのため高温にさらされた後でもはんだ付け性が低下しない水溶性の表面処理剤が要求されるようになってきている。

【0007】この要求に答えるべく開発されたものとして、特開平3-124395号公報には、2位に水素原子、アルキル基またはフェニル基を有するベンゾイミダゾール系化合物を用いたプレフラックスが開示されている。

【0008】前記公報に記載のように、アルキルイミダゾール系プレフラックスの耐熱性を改善する努力がなされているが、満足し得るような性能が得られていないのが実情である。

【0009】本発明は、上記の点に鑑みてなされたものであり、作業環境や安全面に優れ、耐熱性がさらに改良された銅および銅合金の表面処理剤を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】揮発性溶剤を使用せず、かつ高温にさらされた後でもはんだ付け性のよい表面処理剤をうるために種々検討を重ねた結果、一般式

(4) :

【0011】

【0012】

【0013】

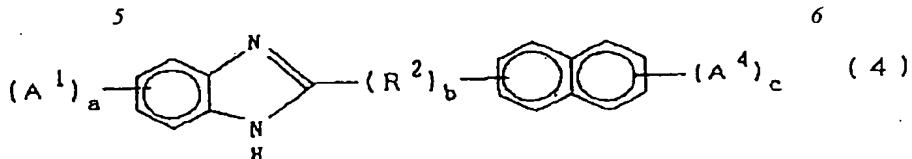
【0014】

【0015】

【0016】

【0017】

【化22】



(式中、A¹はアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、フェニルカルボニル基またはハロゲン原子、A⁴はアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、フェニルカルボニル基またはハロゲン原子、R²はアルキレン基、アルケニレンル基、アルキニレン基またはアリレン基(Arylene)、aは0~4の整数、bは0または*

*は1、cは0～7の整数)

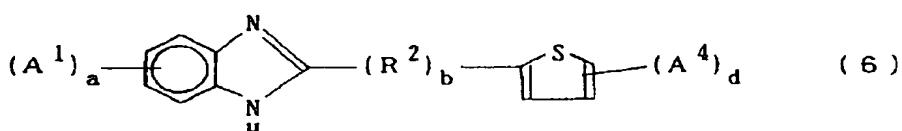
[0018]

[0019]

【0020】一般式(6)：

10 [0021]

【化24】



(式中、dは1～3の整数、 A^1 、 A^4 、 R^2 、aおよびbはそれぞれ前記と同じ)

※ [0030]

[0031]

20 [0032]

[0033]

[0034]

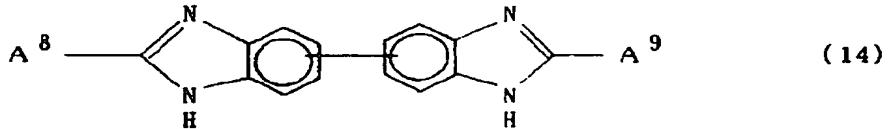
[0035]

【0036】もしくは一般式 (14) :

[0037]

【化32】

1



(式中、 A^8 および A^9 はそれぞれアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基またはフェニルカルボニル基)

としては、例えば2-（ α -ナフチルメチル）ベンゾイミダゾール、2-（ γ -ナフチルメチル）ベンゾイミダゾール、 γ -ナフチルベンゾイミダゾール、 α -ナフチルベンゾイミダゾール、2-（ γ -ナフチルエチル）-4-ビニルベンゾイミダゾール、5, 6-ジクロロ-2-（ α -ナフチルジクロロメチル）ベンゾイミダゾール、6-イソブチル-2-（ γ -ナフチルエチレン）ベンゾイミダゾール、7-オクチル-2-（4-メチル-1-ナフチレンプロピル）ベンゾイミダゾール、4-クロロ-2-（3-ヘキシル-2-ナフチレンブチル）ベンゾイミダゾール、5-ベンジル-2-（5-クロロ-1-ナフチレンイソプロピル）ベンゾイミダゾール、2-（2-ナフチル（2-ペンテン-4-イニル）ベンゾイミダゾール、2-（5-クロロナフチレン）ベンゾイミダゾール、7-メチル-2-（5-エチル-2-ナフチレン-t-ブチル）ベンゾイミダゾール、4-クロロ-6-エチル-2-ナフチルエチルベンゾイミダゾール

【0046】で示されるイミダゾール系化合物またはそれらの塩が、耐熱性のあるはんだ付け性にきわめて優れた皮膜を銅表面に形成しうることを見出した。

[0047]

[0048]

[0049]

【0050】一般式(4)で示される化合物の具体例と

50

フチレンエチル) ベンゾイミダゾール、4-フェニル-2-(3-ビニル-2-ナフチレンプロピル) ベンゾイミダゾール、6-デシル-2-ナフチルオクチルベンゾイミダゾール、2-(7-フェネチル-2-ナフチレンエチル) ベンゾイミダゾール、2-(6-ピリジル-3-メチル-2-ナフチレンメチル) ベンゾイミダゾール、6-チオニル-2-(6-p-クロロフェニル-2-ナフチレン-p-フェニレン) ベンゾイミダゾール、4-キノリル-2-(2-ナフチル-3-メチルベンジル) ベンゾイミダゾール、2-(7-ベンゾイル-2-ナフチレンプロピル) ベンゾイミダゾール、5-フルフリル-2-(7-ブチリル-2-ナフタレンスチリル) ベンゾイミダゾール、2-(7-メトキシ-2-ナフチレンシクロヘキサン-1, 5-イエン) ベンゾイミダゾール、6-モルフォリノ-2-(4, 5, 8-トリクロール-2-ナフチルメチル) ベンゾイミダゾール、2-(7-インデニル-2-ナフチレンメチル) ベンゾイミダゾール、5-トリルスルフォニル-2-ナフチルピリジレンベンゾイミダゾール、4-トリアジン-2-(7-t-ブチル-2-ナフチレン-3-メチル-2-ブテン) ベンゾイミダゾール、5-アルデヒド-2-(7-ブタノン-2-ナフチレンヘキシル) ベンゾイミダゾール、2-(7-クロロエチル-2-ナフチレンメチル) ベンゾイミダゾール、4, 5-ジメチル-2-((4'-エチルフェニル) ナフチル) ベンゾイミダゾール等があげられる。

【0051】

【0052】一般式(6)で示される化合物の具体例としては、例えば2-(2-チエニル) ベンゾイミダゾール、2-(2-(5-エチル) チエニル) ベンゾイミダゾール、2-(2-(5-クロロ) チエニル) ベンゾイミダゾール、2-(2-(4-クロロ) チエニル) ベンゾイミダゾール、5-クロロ-2-(2-チエニル) ベンゾイミダゾール、5-メチル-2-(2-チエニル) ベンゾイミダゾール、2-(2-チエニル)-5-ベンゾイルベンゾイミダゾール、5-フェニル-2-(2-チエニル) ベンゾイミダゾール、5-フェニル-2-(2-チエニルメチレン) ベンゾイミダゾール、2-(2-チエニルエチレン) ベンゾイミダゾール、2-(2-チエニルプロピレン) ベンゾイミダゾール、2-(2-チエニルイソブチレン) ベンゾイミダゾール、5-クロロ-2-(2-(5-エチル) チエニル) ベンゾイミダゾール、5-メチル-2-(2-(5-クロロ) チエニル) ベンゾイミダゾール、5-フェニル-2-(2-(5-イソプロピル) チエニル) ベンゾイミダゾール、2-(2-(5-イソプロピル) チエニルエチレン) ベンゾイミダゾール、5-クロロ-2-(2-(5-メチル) チエニルメチレン) ベンゾイミダゾール等があげられる。

【0053】

- 【0054】
【0055】
【0056】
【0057】
【0058】
【0059】

【0060】一般式(14)で示される化合物の具体例としては、例えば5, 5'-ビベンゾイミダゾール、2-メチル-2'-エチル-5, 5'-ジベンゾイミダゾール、2-ノニル-2'-イソプロピル-5, 5'-ジベンゾイミダゾール、2-ビニル-2'-スチリル-4, 5'-ジベンゾイミダゾール、2-エチニル-2'-フェニル-4, 4'-ジベンゾイミダゾール、2-ナフチル-2'-トリル-5, 5'-ジベンゾイミダゾール、2-フェネチルベンチル-2'-シナミル-5, 5'-ジベンゾイミダゾール、2-フェニルカルボニル-4, 5'-ジベンゾイミダゾール、2-クロロフェニルエチレン-2'-フェニルブチル-5, 5'-ジベンゾイミダゾール等があげられる。

- 【0061】
【0062】
【0063】
【0064】

【0065】前記一般式(4)、(6)および(14)で示されるイミダゾール系化合物の塩に特に限定はなく、種々の酸、例えばギ酸、酢酸、プロピオン酸、グリコール酸、n-酪酸、イソ酪酸、アクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、マレイン酸、アセチレンジカルボン酸、モノクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、モノブロモ酢酸、トリブロモ酢酸、乳酸、オキシ酪酸、グリセリン酸、酒石酸、リンゴ酸、クエン酸等の有機酸や、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸等の無機酸との塩があげられる。

【0066】本発明の表面処理剤中の前記イミダゾール系化合物の好ましい含有量は、溶剤に対する溶解性等により一概には規定できないが、通常0.1~5.0% (重量%、以下同様)である。

【0067】前記一般式(4)、(6)および(14)で示されるイミダゾール系化合物は一般に水に不溶性であるが、前述の種々の酸や水溶性溶媒を併用することにより、水溶液または分散液にすることができる。

【0068】本発明の表面処理剤は水溶液または分散液であるが、水以外の例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等の水溶性溶媒を適宜添加してもよい。

【0069】本発明の表面処理剤には、皮膜形成性、皮膜の耐熱性等を向上させるために、例えば酢酸亜鉛、水酸化亜鉛、硫化亜鉛、リン酸亜鉛、酸化亜鉛、塩化亜鉛、酢酸鉛、水酸化鉛、塩化鉄、酸化鉄、塩化銅、酸化

- 50 鉛等があげられる。

銅、水酸化銅、臭化銅、リン酸銅、炭酸銅、酢酸銅、硫酸銅、シウウ酸銅、ギ酸銅、酢酸ニッケル、硫化ニッケル等の金属化合物等を添加してもよく、さらに従来から表面処理剤に使用されている種々の添加剤を、必要に応じて添加してもよい。また、皮膜形成性は、酸濃度を調整することによっても向上させることができる。

【0070】以上のような本発明の表面処理剤を銅または銅合金に接触させることにより、その表面に耐熱性、はんだ付けに優れた有機皮膜を形成することができる。

【0071】以下の実施例、比較例により本発明をさらに具体的に説明する。

【0072】

【実施例】実施例1

(一般式(4)で示される化合物を用いた表面処理剤)
フェニレンジアミン108g(1モル)と α -ナフタレン酢酸186g(1モル)とp-トルエンスルфон酸・1水和物(以下PTSという)190g(1モル)とを充分に混合し、攪拌しながらマントルヒーターにより30分間で200℃まで昇温し、200~220℃で3時間(水蒸気がほとんどなくなる)加熱した。得られた反応生成物をアンモニア水中に注加し、攪拌して固化させたものを水洗、乾燥し、紫色の粉体を得た。得られた粉体を溶媒を用いて再結晶させ、白色の針状結晶を得た。得られた2-(α -ナフチルメチル)ベンゾイミダゾール0.5gを、これを溶解しうる量の酢酸に加えて溶解させた。得られた溶液を塩化第二銅0.04gが添加された水100ml中に加え、処理液を調製した。

【0073】1cm×5cm×0.3mmの銅板を脱脂し、水洗し、ついでマイクロエッティング剤(メック

(株)製のメックブライトCB-801)に30℃で1分間浸漬し、さらに水洗して表面を清浄にした試験片を準備した。この試験片を上記処理液にて40℃、1分間の条件で浸漬処理した後、水洗、乾燥した。ついで熱風循環器に入れて200℃で10分間加熱した。得られた試験片に超低残渣タイプのポストフラックス(メック

(株)製のAP-4626)を塗布し、メニスコグラフ法によりはんだ濡れ性試験を行った。試験結果を表1に示す。なお、t1およびt2は、いずれもいずれも値が小さいほどはんだ濡れ性がよいことを示す。

【0074】

【0075】

【0076】

【0077】

【0078】

【0079】実施例2

(一般式(4)で示される化合物を用いた表面処理剤)
フェニレンジアミンと2-ナフタレンプロピオン酸とPTSとを用い、実施例1と同様にして2-(α -ナフチルエチル)ベンゾイミダゾールを合成した。得られた化合物を用い、実施例1と同様にして処理液を調製し、はんだ濡れ性試験を行った。試験結果を表1に示す。

【0080】実施例3

(一般式(4)で示される化合物を用いた表面処理剤)
4-クロロフェニレンジアミンと α -ナフタレン酢酸とPTSとを用い、実施例1と同様にして2-(α -ナフチルメチル)-5-クロロベンゾイミダゾールを合成した。得られた化合物を用い、実施例1と同様にして処理液を調製し、はんだ濡れ性試験を行った。試験結果を表1に示す。

【0081】実施例4

(一般式(4)で示される化合物を用いた表面処理剤)
4-メチルフェニレンジアミンと α -ナフタレン酢酸とPTSとを用い、実施例1と同様にして2-(α -ナフチルメチル)-5-メチルベンゾイミダゾールを合成した。得られた化合物を用い、実施例1と同様にして処理液を調製し、はんだ濡れ性試験を行った。試験結果を表1に示す。

【0082】実施例5

(一般式(6)で示される化合物を用いた表面処理剤)
フェニレンジアミンと2-チオフェン酸とPTSとを用い、実施例1と同様にして2-(2-チエニル)ベンゾイミダゾールを合成した。得られた化合物を用い、実施例1と同様にして処理液を調製し、はんだ濡れ性試験を行った。試験結果を表1に示す。

【0083】

【0084】実施例6

(一般式(14)で示される化合物を用いた表面処理剤)

3, 3'-ジアミノベンジジンとオクタン酸(2モル)とPTSとを用い、実施例1と同様にして2, 2'-ジヘプチル-6, 5'-ジベンゾイミダゾールを合成した。得られた化合物を用い、実施例1と同様にして処理液を調製し、はんだ濡れ性試験を行った。試験結果を表1に示す。

【0085】比較例1

2-ノルベンゾイミダゾールを用い、実施例1と同様にして処理液を調製し、はんだ濡れ性試験を行った。試験結果を表1に示す。

【0086】

【表1】

実施例番号	はんだ濡れ性(秒)	
	t ₁	t ₂
1	0.41	1.20
2	0.45	1.28
3	0.41	1.13
4	0.46	1.26
5	0.55	1.88
6	0.50	1.72
比較例1	0.78	3.20

【0087】

【発明の効果】本発明の表面処理剤は、耐熱性に優れ、高温下にさらされた後でもはんだ付け性が非常に良好な

皮膜を銅または銅合金の表面に形成しうるため、プリント配線板に電子部品を表面実装する際に、特に顕著な効果を発揮するものである。

フロントページの続き

(72)発明者 王谷 稔

兵庫県尼崎市東初島町1番地 メック株
式会社内

(72)発明者 春田 孝史

兵庫県尼崎市東初島町1番地 メック株
式会社内

(56)参考文献 特開 平5-263275 (JP, A)

特開 平6-173023 (JP, A)

特開 平6-192851 (JP, A)

(58)調査した分野(Int. Cl. 6, DB名)

C23C 22/05

C23F 11/00